

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201093  
(43)Date of publication of application : 16.07.2002

(51)Int.CI.

C30B 29/06  
H01L 21/208  
H01L 21/66

(21)Application number : 2000-403127

(22)Date of filing : 28.12.2000

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(72)Inventor : SAKURADA MASAHIRO  
KOBAYASHI TAKESHI  
MORI TATSUO  
FUSEGAWA IZUMI  
OTA TOMOHIKO

## (54) METHOD OF MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a silicon single crystal wafer with the CZ method under stable condition which is capable of improving in electric performance such as oxidation high withstand voltage surely without belonging to a hole rich V region, an OSF region, and a between lattice silicon rich I region.

**SOLUTION:** The method of manufacturing silicon single crystal wafer and silicon single crystal are characterized in that in the silicon single crystal water grown by the Czochralski method, in N region out side of OSF ring generated in ring state at the time of heat oxidizing process for all surfaces of the wafer, no defective region is existing which is to be detected by Cu deposition.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2003  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201093

(P2002-201093A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 30 B 29/06  
H 01 L 21/208  
21/66

識別記号  
502

F I  
C 30 B 29/06  
H 01 L 21/208  
21/66

テマコード(参考)  
502 J 4G077  
P 4M106  
N 5F053

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-403127(P2000-403127)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 桜田 昌弘

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(72) 発明者 小林 武史

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハおよびシリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 空孔リッチのV領域、OSF領域、そして格子間シリコンリッチのI域のいずれにも属さず、かつ確実に酸化膜耐圧等の電気特性を向上させることができるCZ法によるシリコン単結晶ウエーハを安定した製造条件下に製造する。

【解決手段】 チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 チョ克拉ルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 チョ克拉ルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項4】 チョ克拉ルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転移ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項5】 チョ克拉ルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項6】 チョ克拉ルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいNi領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記結晶成長時の引上げ速度を0.5mm/m in以上とすることを特徴とする請求項3ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコン単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】本発明は、後述するようなV領域、OSF領域およびI領域のいずれの欠陥領域でもなく、さらに銅デポジション処理により検出される酸化膜欠陥も形成されない、高耐圧で優れた電気特性をもつシリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年は、半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョ克拉ルスキー法（以下、CZ法と略記する）で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まっている。特に、FPD、LSTD、COP等のグローンイン（Grown-in）欠陥と呼ばれる酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在しその密度とサイズの低減が重要視されている。

【0003】これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ（Vacancy、以下Vと略記することがある）と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インターミディアルーサリコン（Interstitial-Si、以下Iと略記することがある）と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0004】シリコン単結晶において、V領域とは、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてV領域とI領域の間には、原子の不足や余分がない（少ない）ニュートラル（Neutral、以下Nと略記することがある）領域が存在していることになる。そして、前記グローンイン欠陥（FPD、LSTD、COP等）というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0005】この両点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度（成長速度）と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まり、V領域とI領域との境界近辺にはOSF（酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault）と呼ばれる欠陥が、結晶成長軸に対する垂直方向の断面で見た時に、リング状に分布（以下、OSFリングということがある）していることが確認されている。

【0006】これら結晶成長起因の欠陥は、通常の結晶中固液界面近傍の温度勾配Gが大きい炉内構造（ホットゾーン：HZということがある）を使用したCZ引上げ機で結晶軸方向に成長速度を高速から低速に変化させた場合、図7に示したような欠陥分布図として得られる。

【0007】そしてこれら結晶成長起因の欠陥を分類す

ると、例えば成長速度が $0.6 \text{ mm}/\text{min}$ 前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したポイド起因とされているF P D、L S T D、C O P等のグローンイン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV領域と呼ばれている（図7のライン（A））。また、成長速度が $0.6 \text{ mm}/\text{min}$ 以下の場合は、成長速度の低下に伴い、O S F リングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているL/D（Large Dislocation：格子間転位ループの略号、L S E P D、L F P D等）の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI領域（L/D領域ということがある）と呼ばれている。さらに、成長速度を $0.4 \text{ mm}/\text{min}$ 前後以下と低速にすると、O S F リングがウエーハの中心に凝集して消滅し、全面がI領域となる（図7のライン（c））。

【0008】また、近年V領域とI領域の中間でO S F リングの外側に、N領域と呼ばれる、空孔起因のF P D、L S T D、C O Pも、転位ループ起因のL S E P D、L F P Dも存在しない領域の存在が発見されている。この領域はO S F リングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、L S E P D、L F P Dが形成されるほどリッチではないI領域側であると報告されている（図7のライン（B））。

【0009】これらのN領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向に対して斜めに存在するため、ウエーハ面内では一部分にしか存在しなかった。このN領域について、ボロンコフ理論（V. V. Voronkov; Journal of Crystal Growth, 59 (1982) 625~643）では、引上げ速度（V）と結晶固液界面軸方向温度勾配（G）の比であるV/Gというパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面内でGが分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心がV領域でN領域を挟んで周辺でI領域となるような結晶しか得られなかった。

【0010】そこで最近、面内のGの分布を改良して、この斜めでしか存在しなかったN領域を、例えば、引上げ速度Fを徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でN領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面N領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このN領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってGが変化することを考慮し、それを補正して、あくまでもV/Gが一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面N領域となる結晶が拡大できるようになった。

【0011】このN領域をさらに分類すると、O S F リングの外側に隣接するNv領域（空孔の多い領域）とI領域に隣接するNi領域（格子間シリコンが多い領域）とがあり、Nv領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、Ni領域では酸素析出が殆ど無いことがわかっている。

【0012】ところが上記のように、全面N領域であり、熱酸化処理した際にO S F リングを発生せず、かつ全面にF P D、L/Dが存在しない単結晶であるにもかかわらず酸化膜欠陥が著しく発生する場合があることがわかった。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっており、従来の全面がN領域であるというだけでは不十分であり、さらなる改善が望まれていた。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、このような問題点に鑑みてなされたもので、空孔リッチのV領域、O S F 領域、そして格子間シリコンリッチのI領域のいずれにも属さず、かつ確実に酸化膜耐圧等の電気特性を向上させることができるC Z法によるシリコン単結晶ウエーハを安定した製造条件下に得ることを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明に係るシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するO S F の外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴としている（請求項1）。

【0015】このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するO S F の外側のN領域であって、特にCuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥ウエーハであり、デバイスを作製しても酸化膜耐圧特性等の電気特性を劣化させることのない高品質のシリコンウエーハとなる。

【0016】そして、本発明の第2の態様であるシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するO S F の外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域がウエーハ全面内に存在しないものであることを特徴としている（請求項2）。

【0017】このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するO S F の外側のN領域であって、特にCuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が

5

生じにくいN<sub>i</sub>領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥ウエーハであり、デバイスを作製しても酸化膜耐圧特性等の電気特性を劣化させないとともに、ゲッタリング能力も高いものである。

【0018】次に本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴としている（請求項3）。

【0019】そして本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転移ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている（請求項4）。

【0020】これらの製造方法によれば、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、特にCuデポジションにより検出される酸化膜耐圧等の電気特性を劣化させる欠陥領域が存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0021】さらに本発明に係るシリコン単結晶の製造方法の第2の態様は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいN<sub>i</sub>領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴としている（請求項5）。

【0022】加えて、本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいN<sub>i</sub>領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている（請求項6）。

【0023】これらの製造方法によれば、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいN<sub>i</sub>領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。従って、酸化膜耐圧およびゲッタリング能力とともに良好な結晶を得ることができる。

6

【0024】これらの製造方法において、結晶成長時の引上げ速度を0.5mm/min以上とすることが好ましい（請求項7）。このように、結晶成長時の引上げ速度を0.5mm/min以上とすれば、本発明の無欠陥領域、特に酸素析出物層が形成される領域の製造マージンが拡大し、安定供給が可能になる。

【0025】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

10 1) FPD (Flow Pattern Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、K, Cr, O, と弗酸と水の混合液で表面をエッチング（Seccoエッチング）することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウエーハ面内のFPD密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える（特開平4-192345号公報参照）。

20 2) SEPD (Secco Etch Pit Defect) とは、FPDと同一のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様（flow pattern）を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で10μm以上の大きいSEPD (LSEPD) は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

30 3) LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウエーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウエーハ表面から出た光を検出することでウエーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等すでに報告があり、酸素析出物とみなされている（Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, P3679, 1993参照）。また、最近の研究では、八面体のボイド（穴）であるという結果も報告されている。

40 4) COP (Crystal Originated Particle) とは、ウエーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、SeccoエッチではFPDになる欠陥が、SC-1洗浄（NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 10の混合液による洗浄）では選択エッチング液として働き、COPになる。このピットの直径は1μm以下で光散乱法で調べる。

50 5) L/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号) には、LSEP

D、LFPD等があり、転位ループ起因と考えられている欠陥である。LSEPDは、上記したようにSEPDの中でも $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きいものをいう。また、LFPDは、上記したFPDの中でも先端ピットの大きさが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きいものをいい、こちらも転位ループ起因と考えられている。

【0030】6) Cuデポジション法は、半導体ウエーハの欠陥の位置を正確に測定し、半導体ウエーハの欠陥に対する検出限度を向上させ、より微細な欠陥に対しても正確に測定し、分析できるウエーハの評価法である。

【0031】具体的なウエーハの評価方法は、ウエーハ表面上に所定の厚さの絶縁膜を形成させ、前記ウエーハの表面近くに形成された欠陥部位上の絶縁膜を破壊して欠陥部位にCu等の電解物質を析出(デポジション)するものである。つまり、Cuデポジション法は、Cuイオンが溶存する液体の中で、ウエーハ表面に形成した酸化膜に電位を印加すると、酸化膜が劣化している部位に電流が流れ、CuイオンがCuとなって析出することを利用した評価法である。酸化膜が劣化し易い部分にはCOP等の欠陥が存在していることが知られている。

【0032】Cuデポジションされたウエーハの欠陥部位は、集光灯下や直接的に肉眼で分析してその分布や密度を評価することができ、さらに顕微鏡観察、透過電子顕微鏡(TEM)または走査電子顕微鏡(SEM)等でも確認することができる。

### 【0033】

【発明の実施の形態】本発明者らは、CZ法によるシリコン単結晶成長に関し、V領域とI領域の境界近辺について、詳細に調査したところ、V領域とI領域の中間でOSFリングの外側に、FPD、LSTD、COPの数が著しく少なく、L/Dも存在しないニュートラルなN領域を見出した。そして、このN領域をさらに分類すると、OSFリングの外側に隣接するNV領域(空孔の多い領域)とI領域に隣接するNi領域(格子間シリコンが多い領域)とがあり、NV領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、Ni領域では酸素析出が無いたことがわかつてき。

【0034】ところが、上記N領域で結晶を育成しても、酸化膜耐圧が悪いものがあり、その原因がよく判つていなかつた。そこで本発明者等は、Cuデポジション法によりN領域についてさらに詳細に調査したところ、OSF領域の外側のN領域であつて、析出熱処理後酸素析出が発生し易いNV領域の一部にCuデポジション処理で検出される欠陥が著しく発生する領域があることを発見した。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となつてゐることをつきとめた。

【0035】そこで、このOSFの外側のN領域であつて、Cuデポジションにより検出される欠陥領域のない領域をウエーハ全面に広げることができれば、前記種々のグローンイン欠陥がないとともに、確実に酸化膜耐圧

特性等を向上することができるウエーハが得られることになる。

【0036】本発明者等は、以下の実験を行つて成長速度と欠陥分布の関係を求め、その結果に基づいて単結晶棒を育成し、ウエーハの酸化膜耐圧特性を評価した。

(実験1) 図2(a)の装置Aおよび図2(b)の装置Bに示したMCZ法単結晶引上げ装置(横磁場印加)の内、装置Aは24インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを $150\text{ kg}$ チャージし、装置Bは26インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを $160\text{ kg}$ チャージし、各装置にて直径8インチ(直径 $200\text{ mm}$ )、方位 $<100>$ のシリコン単結晶を引上げた。単結晶を引上げる際、成長速度を $0.7\text{ mm/m in}$ から $0.3\text{ mm/m in}$ の範囲で結晶頭部から尾部にかけて漸減させるよう制御した。またウエーハの酸素濃度が $22\sim23\text{ ppm}$ a(ASTM'79値)となるように単結晶を作製した。

【0037】そして図3(a)、(b)に示したように、引上げた結晶の頭部から尾部にかけて結晶軸方向に縦割り切断し、4枚のウエーハサンプルを作製した。4枚中3枚はWLT(ウエーハライフタイム)測定(測定器: SEMILAB WT-85)およびセコエッティングによりV領域、OSF領域、I領域の各領域の分布状況とFPD、LEPの分布状況、そしてOSF熱処理によるOSF発生状況を調査し、各領域境界の成長速度を確認した。さらに結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内1枚は、図3(c)に示したように、直径6インチのウエーハ形状にくり抜き加工し、1枚は鏡面加工仕上げの上、ウエーハ表面に熱酸化膜を形成した後、Cuデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。

【0038】本実験におけるウエーハの評価手順および評価結果の詳細を以下に述べる。

(1) 引上げた単結晶棒を結晶軸方向 $10\text{ cm}$ 毎の長さにブロック切断後、縦結晶軸方向に縦割り切断し、約 $2\text{ mm}$ 厚さのサンプルを4枚作製した。

(2) 上記サンプルのうち1枚目は、ウエーハ熱処理炉内 $620^\circ\text{C}$ 、2時間、窒素雰囲気下において熱処理後、 $800^\circ\text{C}$ 、4時間(窒素雰囲気下)熱処理を施し、その後 $1000^\circ\text{C}$ 、16時間(ドライ酸素雰囲気下)熱処理後冷却し、SEMILAB-85によりウエーハライフタイム(WLT)のマップを作成した(図4(a)、(b)参照)。また2枚目はミラーエッティング後セコエッティングを施し、FPDおよびLEPの分布を観察した。そして3枚目はOSF熱処理後セコエッティングして酸化膜を除去し、OSFの分布状況を確認した。これらの結果からV領域、OSF領域、I領域の各領域を特定し、各境界の成長速度を調査した。

【0039】装置A(図2(a))で引上げた単結晶の各境界の成長速度(図4(a)参照)は、次のようにな

った。

|                   |               |
|-------------------|---------------|
| V領域／OSF領域境界：      | 0.484 mm/min, |
| OSF消滅境界：          | 0.472 mm/min, |
| Cuデポジション欠陥消滅境界：   | 0.467 mm/min, |
| 非析出N(Ni)領域／I領域境界： | 0.454 mm/min, |

【0040】装置B(図2(b))で引上げた単結晶の\*る。

各境界の成長速度(図4(b)参照)は、次の通りであ\*

|                   |               |
|-------------------|---------------|
| V領域／OSF領域境界：      | 0.596 mm/min, |
| OSF消滅境界：          | 0.587 mm/min, |
| Cuデポジション欠陥消滅境界：   | 0.566 mm/min, |
| 析出N(Nv)領域／Ni領域境界： | 0.526 mm/min, |
| Ni領域／I領域境界：       | 0.510 mm/min, |

【0041】(3)上記(1)の単結晶棒の結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内残り1枚を直径6インチのウェーハ形状にくり抜き加工(図3(c)参照)し、鏡面加工仕上げの上、ウェーハ表面に熱酸化膜形成後Cuデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。評価条件は次のとおりである。

- 1) 酸化膜：25 nm、 2) 電解強度：6 MV/cm、
- 3) 電圧印加時間：5分間。

【0042】図5にCuデポジションによりNv領域を評価した結果図を示す。図5(a)はCuデポジションにより発生した欠陥領域の欠陥分布を、(b)はCuデポジションによる欠陥のないNv領域の欠陥分布を示す。図6(a)は、Cuデポジションで欠陥が発生したNv領域の評価結果であり、(b)は、Cuデポジションにより欠陥が発生しなかったNv領域の評価結果である。

【0043】以上の結果から、OSF外側に存在するNi領域の内、酸素析出が生じやすいNv領域中に、酸化膜欠陥の生じやすいCuデポジションにより検出される欠陥領域が存在することが判る。この領域では、Nv領域であるにもかかわらず、酸化膜耐圧が必ずしも良くない。一方、同じNv領域でも、このCuデポジションにより検出される欠陥領域のないNv領域では酸化膜耐圧が満足できる結果となることが判る。

【0044】(実験2)次に上記結果を踏まえて装置B(図2(b))を用いてOSF外側のNi領域であって、Cuデポジション欠陥領域(Dn領域)でない領域およびさらに酸素析出が生じにくいNi領域も含まない領域が狙えるように成長速度を制御し、引上げた結晶から鏡面仕上げのウェーハに加工し、酸化膜耐圧特性の評価を行った。なお、C-モード測定条件は次のとおりである。

- 1) 酸化膜：25 nm、 2) 測定電極：リン・ドープ・ポリシリコン、
- 3) 電極面積： $8 \text{ mm}^2$ 、 4) 判定電流： $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

その結果、酸化膜耐圧レベルは100%の良品率であっ

た。

【0045】本発明者等は、以上の実験で得られた知見を踏まえた上で鋭意検討を重ね、本発明に想到したものである。本発明の第1のシリコン単結晶の製造方法は、育成されたシリコン単結晶ウェーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のNi領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

【0046】この方法を図1に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転移ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。

【0047】以上述べた方法により育成された単結晶棒から切り出されたウェーハは、ウェーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のNi領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が全く存在しない無欠陥シリコン単結晶ウェーハとなる。

【0048】次に、第2の製造方法は、育成されたシリコン単結晶ウェーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のNi領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

【0049】この方法を図1に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいNi領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。

【0050】この製造方法により育成された単結晶棒から作製されたウェーハは、ウェーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のNi領域であ

って、Cu テボジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi 領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハとすることができる。

【0051】このウエーハは、酸素析出が生じにくいNi 領域を含まず、全てNv 領域であるので、無欠陥領域中に窒素およびドライ酸素雰囲気下に熱処理した際、酸素析出物層がバルク中に形成される。従って、この領域から作製したシリコン単結晶ウエーハは、酸化膜耐圧等が良好であるのみならず、優れたゲッタリング能力を持つ。

【0052】さらに本発明品を作製する際、原料となるシリコン単結晶を0.5 mm/min 以上の成長速度で引上げ可能な急冷構造のCZ 引上げ装置を使用すれば、本発明の無欠陥領域、特に酸素析出物層が形成される領域(Nv-Dn)の方がより拡大し、製造上安定性を維持することができた。

【0053】そして結晶中心部での結晶固液界面の軸方向温度勾配Gc が小さく、本発明の無欠陥領域製造の際、0.5 mm/min の成長速度が超えられないCZ 法引上げ装置の場合、本発明品の成長速度マージンは0.02 mm/min を下回るため、容易に量産できなかつたが、Gc が大きく、本発明の無欠陥領域製造の際、0.5 mm/min 以上の成長速度が達成できるCZ 法引上げ装置の場合、本発明品の成長速度マージンは0.02 mm/min 以上であり、最大約0.05 mm/min を達成することができた。特に上記のように0.5 mm/min 以上の成長速度で本発明品を製造した場合、窒素およびドライ酸素雰囲気中の熱処理後に酸素析出物層がバルク中に形成される領域の成長速度マージンの方が容易に拡大できることがわかった。

【0054】最後に本発明で使用したCZ 法による単結晶引上げ装置の構成例を図2(a) (b) により説明する。図2(a) に示すように、この単結晶引上げ装置30 は、引上げ室31 と、引上げ室31 中に設けられたルツボ32 と、ルツボ32 の周囲に配置されたヒータ34 と、ルツボ32 を回転させるルツボ保持軸33 及びその回転機構(図示せず)と、シリコンの種結晶を保持するシードチャック6 と、シードチャック6 を引上げるワイヤ7 と、ワイヤ7 を回転又は巻き取る巻取機構(図示せず)を備えて構成されている。ルツボ32 は、その内側のシリコン融液(湯)2 を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ34 の外側周囲には断熱材35 が配置されている。

【0055】また、本発明の製造方法に関わる製造条件を設定するために、環状の黒鉛筒(遮熱板)9 を設けている。また、図2(b) に示したもののは、結晶の固液界面4 の外周に環状の外側断熱材10 を設けている。この外側断熱材10 は、その下端とシリコン融液2 の湯面3

との間に2~20 cm の間隔を設けて設置されている。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を遮って単結晶を冷却する筒状の冷却装置を設けることもある。別に、最近では引上げ室31 の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液2 に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるMCZ 法が用いられることが多い。

【0056】次に、上記の単結晶引上げ装置30 による単結晶育成方法について説明する。まず、ルツボ32 内でシリコンの高純度多結晶原料を融点(約1420°C)以上に加熱して融解する。次に、ワイヤ7 を巻き出すことにより融液2 の表面略中心部に種結晶の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸33 を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ7 を回転させながら巻き取り種結晶を引上げることにより、単結晶育成が開始される。以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の単結晶棒1を得ることができる。

【0057】この場合、本発明では、本発明の目的を達成するために特に重要なのは、図2(a) または図2(b) に示したように、引上げ室31 の湯面上の単結晶棒1 中の液状部分の外周空間において、湯面近傍の結晶の融点から1400°Cまでの温度域が制御できるよう環状の黒鉛筒(遮熱板)9 や外側断熱材10 を設けたことである。

【0058】すなわち、この炉内温度を制御するため、例えば図2(b) に示したように、引上げ室31 内に外側断熱材10 を設け、この下端と融液表面との間隔を2~20 cm に設定すればよい。こうすれば、結晶中心部分の温度勾配Gc [°C/cm] と結晶周辺部分の温度勾配Geとの差が小さくなり、例えば結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御することもできる。この外側断熱材10 は黒鉛筒12 の外側にあり、黒鉛筒12 の内側にも断熱筒11 を設けている。また、黒鉛筒12 の上は金属筒13 につながり、その上には冷却筒14 があって冷却媒体を流して強制冷却している。

【0059】以上述べたシリコン単結晶の製造方法で製造されたシリコン単結晶をスライスして得られるシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハに熱酸化処理をした際に、リング状に発生するOSF の外側のN 領域であって、Cu テボジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥ウエーハである。あるいはウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSF の外側のN 領域であって、Cu テボジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいNi 領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥ウエーハである。

【0060】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同

一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0061】例えば、上記実施形態においては、直径8インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径10～16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カスプ磁場等を印加するいわゆるMCZ法にも適用できることは言うまでもない。

#### 【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、V領域、OSF領域およびI領域のいずれの欠陥領域でもなく、さらにCuデポジション処理により検出される酸化膜欠陥も形成されない、高耐圧で優れた電気特性をもつシリコン単結晶ウエーハを安定的に供給することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の成長速度と結晶欠陥分布の関係を表す説明図である。

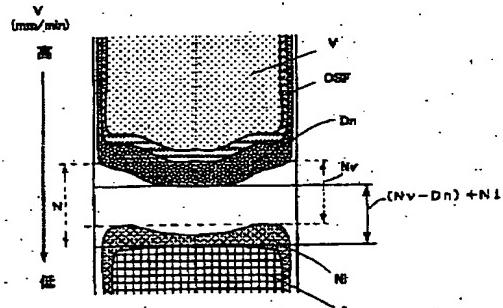
【図2】本発明で使用した単結晶引上げ装置の概略図である。

#### (a) 装置A、(b) 装置B。

【図3】(a) 単結晶成長速度と結晶切断位置の関係を示す関係図である。

(b) 各引上げ装置のOSFシュリンク速度を示す説明図である。\*

【図1】



\* (c) Cuデポジション評価試料の作製方法を示す説明図である。

【図4】本発明で使用した単結晶引上げ装置で育成した単結晶の結晶軸方向のWLTマップである。

(a) 装置A、(b) 装置B。

【図5】CuデポジションによりNV領域における欠陥分布を観察した結果図である。

(a) Cuデポジション領域、(b) 欠陥のないNV領域。

10 【図6】NV領域内の酸化膜耐圧レベルを測定した結果図である。

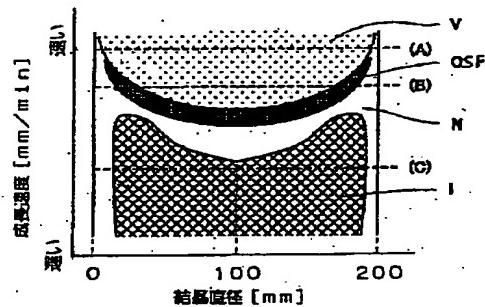
(a) Cuデポジションにより欠陥発生領域、(b) 欠陥が発生しなかったNV領域。

【図7】従来の技術による成長速度と結晶の欠陥分布を示す説明図である。

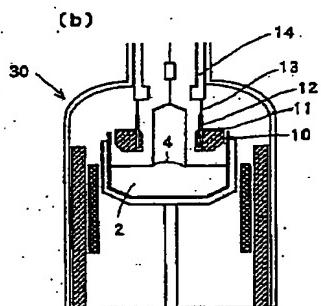
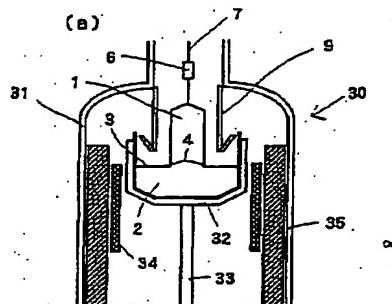
【符号の説明】

1…成長単結晶棒、2…シリコン融液、3…湯面、4…固液界面、6…シードチャック、7…ワイヤ、9…黒鉛筒、10…外側断熱材、11…内側断熱筒、12…黒鉛筒、13…金属筒、14…冷却筒、30…単結晶引上げ装置、31…引上げ室、32…ルツボ、33…ルツボ保持軸、34…ヒータ、35…断熱材。V…V領域、N…N領域、OSF…OSFリング及びOSF領域、I…I領域、NV…NV領域、Ni…Ni領域、Dn…Cuデポジション欠陥領域。

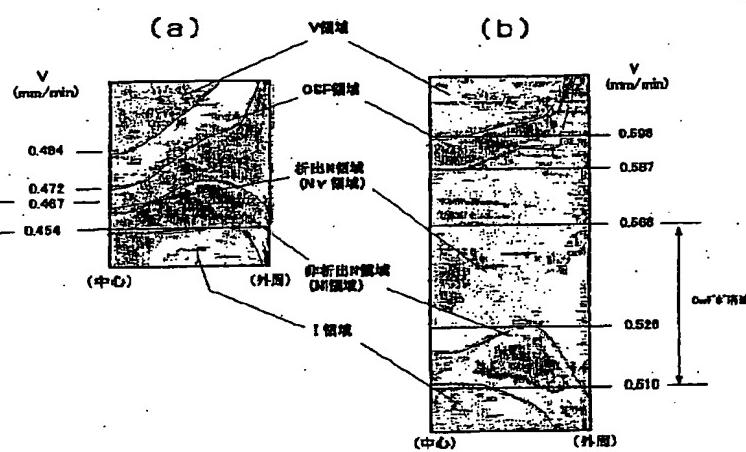
【図7】



【図2】

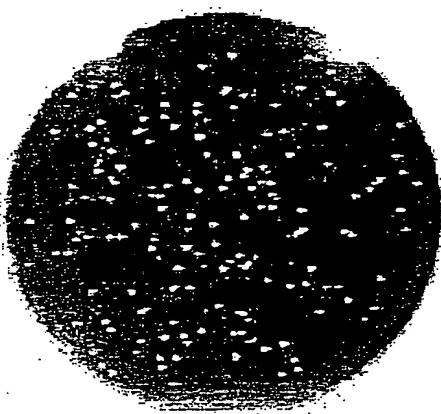


【図4】

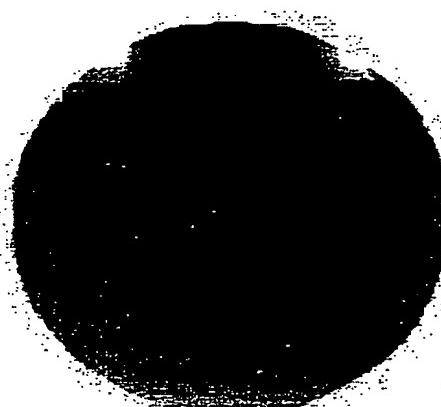


(a)

【図5】

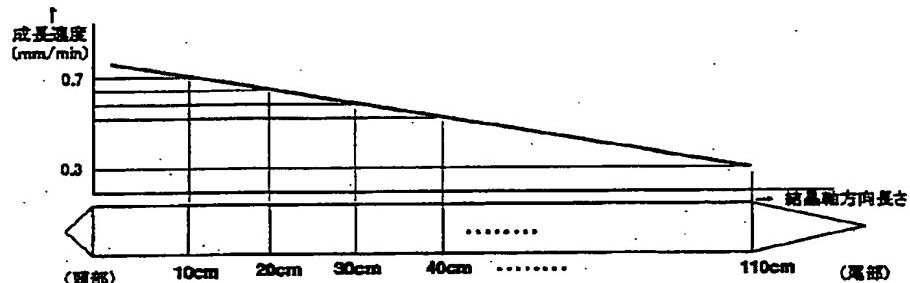


(b)

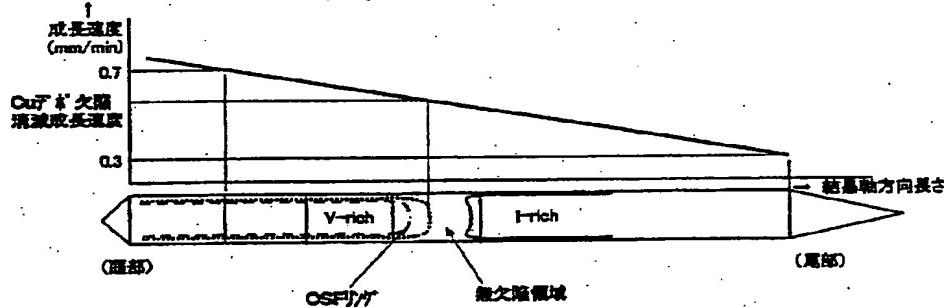


【図3】

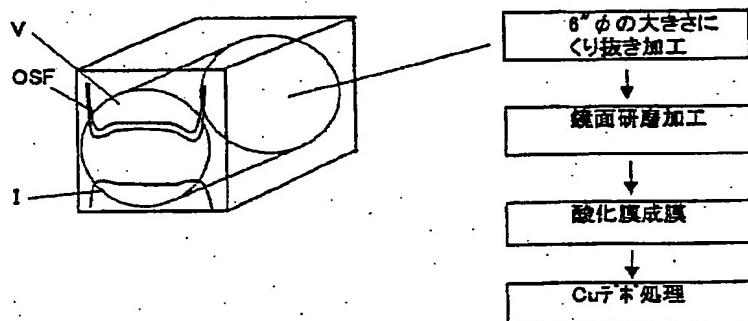
(a)



(b)

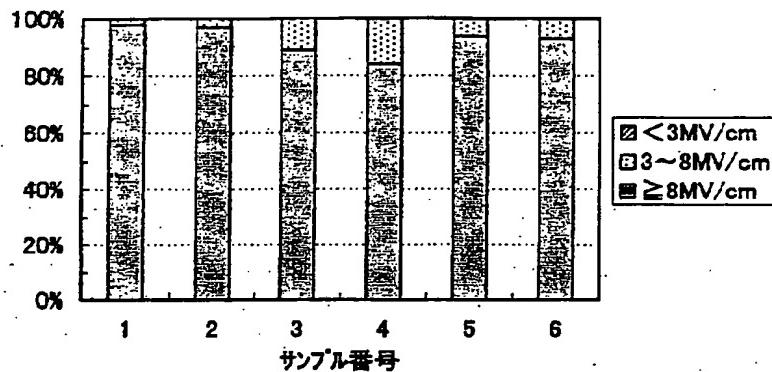


(c)

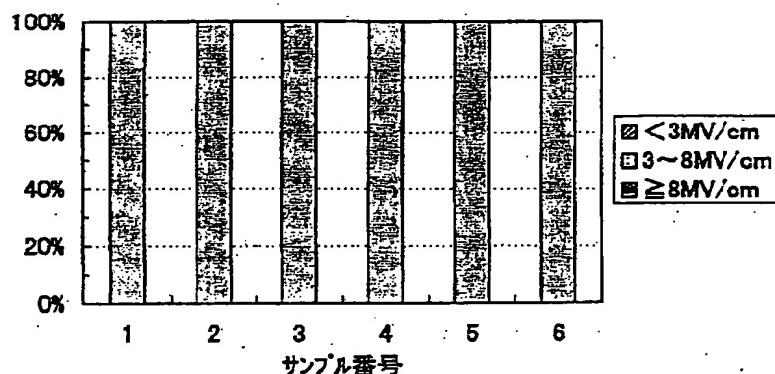


[図6]

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 森 達生

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

(72)発明者 布施川 泉

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

(72)発明者 太田 友彦

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

F ターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EH09 FE04

HA12

4M106 AA01 AB20 BA05 BA10 BA20

CB19 DB18

5F053 AA12 AA21 DD01 GG01 PP20

RR03

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成15年7月30日(2003.7.30)

【公開番号】特開2002-201093(P2002-201093A)

【公開日】平成14年7月16日(2002.7.16)

【年通号数】公開特許公報14-2011

【出願番号】特願2000-403127(P2000-403127)

【国際特許分類第7版】

C30B 29/06 502

H01L 21/208

21/66

【F1】

C30B 29/06 502 J

H01L 21/208 P

21/66 N

【手続補正書】

【提出日】平成15年4月25日(2003.4.2)

5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】そこで最近、面内のGの分布を改良して、この斜めでしか存在しなかったN領域を、例えば、引上げ速度Vを徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でN領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面N領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このN領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってGが変化することを考慮し、それを補正して、あくまでもV/Gが一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面N領域となる結晶が拡大できるようになった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】そして本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている(請求項4)。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】(3)上記(1)の単結晶棒の結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内残り1枚を直径6インチのウェーハ形状にくり抜き加工(図3(c)参照)し、鏡面加工仕上げの上、ウェーハ表面に熱酸化膜形成後Cuデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。

評価条件は次のとおりである。

1) 酸化膜: 25nm、 2) 電界強度: 6MV/cm、

3) 電圧印加時間: 5分間。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】この方法を図1に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、O SF リング消滅後に残存するCuデポジションにより検

出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**